

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000256008 A**

(43) Date of publication of application: **19.09.00**

(51) Int. Cl. **C01B 33/159**
C08K 3/36
C08K 9/06
C08L 83/04

(21) Application number: **11060699**

(22) Date of filing: **08.03.99**

(71) Applicant: **TOKUYAMA CORP**

(72) Inventor: **NAGASE KATSUMI**
TAKAKURA ATSUSHI
YOSHIDA YASUO
MITANI YOSHIO

(54) HYDROPHOBIC HAZE SILICA AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain silica having good wettability and dispersibility with a silicone resin by converting the silica surface into hydrophobic with an org. silicon compd. and specifying the range of bulk density, number of OH groups per unit surface area and number of aggregated particles having a specified or larger particle diameter.

SOLUTION: A haze silica having 100 to 350 m²/g specific surface area produced by flame hydrolysis or the like of silicon tetrachloride is used as the source material. The haze silica as the source

material is changed into hydrophobic by the reaction with an org. silicon compd. such as hexamethyl disilazane at 50 to 400°C for 60 to 180 min. The treatment to change the silica into hydrophobic is carried out to obtain 0.5 to 5.0 % carbon content and ≤ 0.5 /nm² OH group per unit surface area. The hydrophobic haze silica is mechanically pulverized in a ball mill or the like. The silica is further subjected to hydrophobic treatment to obtain hydrophobic haze silica having the surface converted into hydrophobic with the org. silicon compd. and having 80 to 300 g/l bulk density, ≤ 0.5 /nm² OH group per unit surface area and $\leq 2,000$ ppm of aggregated particles having ≈ 45 μ m particle diameter.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256008

(P2000-256008A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 1 B 33/159		C 0 1 B 33/159	4 G 0 7 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 0 2
	9/06	9/06	
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-60699	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成11年3月8日 (1999.3.8)	(72) 発明者	長瀬 克己 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	高橋 敦嗣 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	吉田 康夫 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 疎水性煙霧シリカ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコーン樹脂等に添加した際、樹脂の透明性を損なわず、粘度を低く維持できる疎水性煙霧シリカ。

【解決手段】 表面が有機珪素化合物により疎水化されており、80～300 g/l の嵩密度を有し、単位表面積あたりのOH基が0.5個/nm²以下であり、且つ粒子径45 μm以上の凝集粒子が2000 ppm以下であることを特徴とする疎水性煙霧シリカ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面が有機珪素化合物により疎水化されており、 $80\sim300\text{ g/l}$ の嵩密度を有し、単位表面積あたりのOH基が 0.5 個/nm^2 以下であり、且つ粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が 2000 ppm 以下であることを特徴とする疎水性煙霧シリカ。

【請求項2】煙霧シリカを有機珪素化合物によって疎水化し、次いで機械的粉碎した後又は機械的粉碎と同時に、該煙霧シリカを再度疎水化することを特徴とする疎水性煙霧シリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、疎水性煙霧シリカ、詳しくは、表面に十分な量の疎水基を有し、嵩密度が高く、且つ凝集粒子が少なく、シリコーン樹脂等に添加した際、樹脂の透明性を損なわず、粘度を低く維持できる疎水性煙霧シリカ、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】クロロシランの火炎加水分解によって煙霧シリカが製造され、樹脂等の充填剤、補強剤、増粘剤等に広く利用されている。こうした用途に使用するためには、煙霧シリカ表面に存在するOH基を有機珪素化合物と反応させ、シリカ表面を疎水化することがしばしば必要とされている。例えば、シリコーン樹脂の充填・補強材として使用する場合には、疎水化することでシリカ粒子の分散性を高めてシリコーン樹脂の伸びや機械的強度を向上させることができる。

【0003】そして、このような疎水性煙霧シリカは、できるだけ嵩密度が高い方がシリコーン樹脂への充填時或いは充填後の取り扱い性において有利である。即ち、疎水性煙霧シリカの嵩密度が高いと、樹脂に充填する際に投入時間及び混練時間が短くなり、また粉塵の発生が少ない。さらに、得られた樹脂組成物の粘度が低くなることで、成形時の取り扱い性も改善される。

【0004】疎水性煙霧シリカの嵩密度を高める方法としては、疎水性煙霧シリカを真空圧密する方法が汎用されている。しかし、かかる真空圧密による方法では、一般的に 25 g/l 程度までの嵩密度を有している疎水性煙霧シリカの嵩密度を $60\sim80\text{ g/l}$ 程度に高めるのがせいぜいであり、それ以上高めることは困難であった。

【0005】従って、上記のような問題をより高度に改善するために、機械的外力により疎水性煙霧シリカを粉碎して、それにより圧密して高嵩密度の疎水性煙霧シリカを得ることが提案されている。具体的には、煙霧シリカを機械的に粉碎して嵩密度を高めた後疎水化する方法や、煙霧シリカを有機珪素化合物と共に機械的に粉碎し疎水化と高嵩密度化を同時に行う方法（特開昭50-51494号公報）などが挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような方法によれば疎水性煙霧シリカの嵩密度は 80 g/l 以上の高いものを得ることが可能であるが、これらには粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が多量に含有されてしまい、これをシリコーン樹脂の充填用に使用した際に、樹脂が白濁する問題が生じていた。これは、上記方法では、煙霧シリカが疎水化されていない流動性が悪い状態において、強い機械的外力が加わるために、該煙霧シリカの過度の凝集が生ずるためと推定される。

10 【0007】こうしたことから、特開平6-87609号公報には、煙霧シリカを疎水化した後、得られた疎水性煙霧シリカを機械的に粉碎して嵩密度を高めることが開示されている。この方法によれば、高嵩密度でしかも前記したような凝集粒子もほとんど含まれない疎水性煙霧シリカを製造することが可能である。

【0008】ところが、上記方法により得られた疎水性煙霧シリカも、シリコーン樹脂の充填用に使用した場合、十分に低粘度の樹脂組成物にならず、また、その透明性もかなり改善されるものの、今一步満足できるものではなかった。これは、上記方法では機械的粉碎が疎水性煙霧シリカに対して行われるために、粉碎されたシリカに疎水化されていない破砕面が新たに生成し、それにより表面OH基量が増大して、シリコーン樹脂への濡れ性が悪化し、シリカの分散性が低下するためと考えられる。

【0009】従って、機械的粉碎により高嵩密度化した疎水性煙霧シリカを用いても、得られるシリコーン樹脂の性状は、前記粘度と透明性において今一步満足できるものではなく、その改善が望まれていた。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意研究を続けてきた。その結果、疎水化した煙霧シリカを機械的に粉碎した後、或いは粉碎しつつ再度疎水化すれば、上記粉碎により形成された破砕面に疎水基が導入されて上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

40 【0011】即ち、本発明は、表面が有機珪素化合物により疎水化されており、 $80\sim300\text{ g/l}$ の嵩密度を有し、単位表面積あたりのOH基が 0.5 個/nm^2 以下であり、且つ粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が 2000 ppm 以下であることを特徴とする疎水性煙霧シリカである。

【0012】また、本発明は、上記したような疎水性煙霧シリカの製造方法として、煙霧シリカを有機珪素化合物によって疎水化し、次いで機械的粉碎した後又は機械的粉碎と同時に、該煙霧シリカを再度疎水化することを特徴とする疎水性煙霧シリカの製造方法も提供する。

【0013】

50 【発明の実施の形態】本発明に用いられる煙霧シリカは、ハロゲン化シランの火炎加水分解によって得られる

無定型シリカである。好適には、四塩化珪素ガスを酸素と水素の火炎中に通じ高温下で加水分解させて得たシリカが用いられる。

【0014】本発明の疎水性煙霧シリカは、上記煙霧シリカの表面が有機珪素化合物により疎水化されている。この疎水化は、煙霧シリカの表面OH基に有機珪素化合物が反応して疎水基として結合することにより行われる。そして、本発明の疎水性煙霧シリカは、全表面に渡ってOH基に高い割合で該有機珪素化合物が反応しており、該シリカは高い疎水性を有している。従って、残存する表面OH基量は少なく、単位表面積あたりのOH基が0.5個/nm²以下、好適には0.4個/nm²以下でしかない。ここで、本発明において、上記OH基量は後述するカールフィッシャー法にて測定される。疎水性煙霧シリカの表面OH基量が0.5個/nm²より大きい場合、シリコン樹脂に充填した際に煙霧シリカと樹脂との濡れ性が悪くなり、樹脂の粘度が上昇し、透明性が悪化する。

【0015】また、本発明の疎水性煙霧シリカは、80～300g/l、好適には100～200g/lの嵩密度を有している。疎水性煙霧シリカの嵩密度が80g/lより小さい場合、シリコン樹脂への充填性や取り扱い性が悪くなる。また、疎水性煙霧シリカの嵩密度が300g/lより大きい場合、凝集粒子が多く含まれ、分散性が悪くなる。

【0016】本発明の疎水性煙霧シリカは、粒子径45μm以上の凝集粒子を2000ppm以下、好適には1700ppm以下しか含んでいない。粒子径45μm以上の凝集粒子は全く含有されていないのが最も望ましいが、2000ppm以内であれば、シリコン樹脂に混練した際の透明性はほとんど低下せず許容される。ここで、粒子径45μm以上の凝集粒子が2000ppmより多く含有されるようになると、シリコン樹脂に混練した際に白濁が生じ透明性が大きく低下する。なお、疎水性煙霧シリカ中の上記粒子径以上の凝集粒子の含有量は、メタノールと水の混合液にシリカを懸濁させた液を、目開き45μmの篩に通過させた時の残さの重量をはかることにより測定される。

【0017】また、本発明の疎水性煙霧シリカは、比表面積が40～450m²/g、好適には80～300m²/gであり、炭素含有量が0.1～10.0重量%、好適には0.5～5.0重量%であり、平均1次粒子径が5～100nmであるのが一般的である。

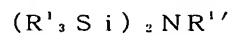
【0018】上記のような性状を有する本発明の疎水性煙霧シリカは、以下の方法により製造することができる。即ち、煙霧シリカを有機珪素化合物によって疎水化し、次いで機械的粉碎した後又は機械的粉碎と同時に、該煙霧シリカを再度疎水化する方法である。

【0019】上記方法において、原料に用いる煙霧シリカは、ハロゲン化シラン、例えば、四塩化珪素の火炎加

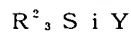
水分解によって製造された直後のものが好適である。通常、50～500m²/g、好適には100～350m²/gの比表面積を有するものが、制限なく使用される。また、こうした煙霧シリカは、単位表面積あたりのOH基を1個/nm²以上有しているのが一般的である。

【0020】この原料煙霧シリカは、まず、有機珪素化合物により疎水化される。疎水化は、煙霧シリカの表面OH基と有機珪素化合物とが反応して、該表面が有機化されることにより行われる。かかる疎水化処理は、炭素含有量が0.1～10.0重量%、好適には0.5～5.0重量%、単位表面積あたりのOH基が0.7個/nm²以下、好適には0.5個/nm²以下になるように行えば良い。

【0021】有機珪素化合物としては、シリカの疎水化剤として使用されている公知のものが特に制限なく使用される。具体的には、下記式



〔式中、R¹及びR^{1'}は水素又は低級アルキル基である〕、又は



〔式中、Yはハロゲン原子、-OH、-OR^{2'}、または-NR^{2'}から選ばれる基であり、(R²及びR^{2'}は前記R¹及びR^{1'}と同じである)である〕で示される化合物が用いられる。ここで、上記化合物において、R¹、R^{1'}、R²及びR^{2'}の低級アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5、好適には炭素数1～3のものが好ましい。特に、R¹及びR²はメチル基のものが、疎水性の強いトリメチルシリル基をシリカに導入することができるため好ましい。好ましい。また、Yのハロゲン原子は、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、特に塩素が好ましい。

【0022】上記(R¹, Si)₃NR^{1'}で示される有機珪素化合物を例示すれば、ヘキサメチルジシラザン、N-メチルーヘキサメチルジシラザン、N-エチルーヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルーN-プロピルジシラザン等が挙げられ、ヘキサメチルジシラザンを用いるのが特に好適である。他方、R², SiYで示される有機珪素化合物を例示すれば、トリメチルクロロシラン、トリメチルシラノール、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、プロポキシトリメチルシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシラン等が挙げられ、エトキシトリメチルシランを用いるのが特に好適である。

【0023】また、本発明において、有機珪素化合物としては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等のジメチルシラン類や、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルトリシクロシロキサン等のオルガノシクロシロキサン類、末端基を-H、-OH、又はアルキル基等で封止された、1分子あたり2から1000個のシロキサン単

位を有するポリジメチルシロキサンなども好適に使用できる。

【0024】上記有機珪素化合物の使用量は特に限定はされないが、十分な疎水化の効果を得るためには、煙霧シリカに対し1～50重量%の処理量が好適である。

【0025】疎水化処理は、如何なる反応形態で実施しても良く、例えば連続式、バッチ式のいずれでも良い。有機珪素化合物は、液相で反応させても良いが、好適には気相での反応が、反応性が高く好ましい。また、反応装置も、流動床式、固定床式のいずれでも良く、単なる混合機、压力容器等を用いて実施しても良い。反応を促進するため、水やアンモニア等の塩基性物質を添加して反応を実施しても良い。反応前には有機珪素化合物が分解しないように、不活性なガス、例えば窒素等で、反応器内雰囲気ページすることが望ましい。反応後についても、未反応物や副生物を除去および乾燥させるために、不活性なガス、例えば窒素等で、ページすること望ましい。反応温度、時間については特に制限はないが、常温～600℃、好ましくは50～400℃の温度範囲で、10分以上、好ましくは60～180分保持し反応を行なえばよい。

【0026】次に、このようにして疎水化された煙霧シリカは、機械的に粉碎される。機械的粉碎によって、疎水性煙霧シリカは粉碎と同時に圧密され、嵩密度が増加する。また、該疎水性煙霧シリカは、疎水化されていることにより流動性が良好であるため、このように機械的粉碎処理を施しても、過度な凝集が生じて凝集粒子が生じるようなことがない。

【0027】ここで、上記機械的粉碎は、ボールミル、振動ミル、タワーミル、コニカルミル等の公知の粉碎機を用いることにより実施できる。ボールミル、振動ミルを用いるのが最も好適である。

【0028】粉碎条件としては特に制限はなく、煙霧シリカに過度の負荷がかからない条件で、常法に従って実施すればよい。例えば、ボールミルを使用する場合、ミル回転数、粉碎時間、ボール径、ボール充填量、煙霧シリカ充填量等によって粉碎の程度を制御できる。ミル径で定まる臨界回転速度の25～80%の回転数で実施するのが好ましく、ボール充填量は20～90%が好ましい。粉碎時間は、10分～5時間の範囲が一般的である。

【0029】こうした機械的粉碎により、前記疎水性煙霧シリカを嵩密度を、80～300g/lまで、好適には100～200g/lまで増加させる。なお、該値まで嵩密度が増加された疎水性煙霧シリカは、疎水化されていない破砕面が新たに生じ、単位表面積あたりのOH基が0.7～1.2個/nm²程度に増加している。OH基が増加することにより、煙霧シリカと樹脂との濡れ性が悪くなり、分散不良を起こし、白濁の原因となることは前記したとおりである。

【0030】本発明では、上記機械的粉碎処理により嵩密度が増加した疎水性煙霧シリカを、再度疎水化する。この再疎水化処理により、上記機械的粉碎処理により生成した破砕面の表面OH基が疎水化され、極めて疎水性が高くシリコン樹脂への分散性に優れるシリカが得られる。この再疎水化処理は、単位表面積あたりのOH基が0.5個/nm²以下、好適には0.4個/nm²以下になるように行えば良い。この再疎水化処理も、前記した一段目の疎水化処理と同様の方法により適宜実施すれば良い。

【0031】また、上記の如く疎水化した煙霧シリカを機械的粉碎した後、再度疎水化する態様に代えて、該機械的粉碎しつつ再疎水化処理を施しても良い。このような態様によっても、機械的粉碎により新たに生成する破砕面には、該粉碎工程において疎水性基が導入され、上記と同様の疎水性煙霧シリカが得られる。

【0032】以上により、80～300g/lの嵩密度を有し、単位表面積あたりのOH基が0.5個/nm²以下であり、粒子径45μm以上の凝集粒子が2000ppm以下である疎水性煙霧シリカを良好に製造することができる。

【0033】

【発明の効果】本発明の本発明の高嵩密度煙霧シリカは、高嵩密度であるために充填時の取り扱い性に優れる。そして、非極性樹脂、特に、シリコン樹脂に充填する場合、該樹脂との濡れ性が極めて良く、高い分散性で混練することができ、透明性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における各種の物性測定は以下の方法による。

【0035】1. 比表面積

柴田理化学社製比表面積測定装置(SA-1000)を用いて、窒素吸着BET1点法により測定した。

【0036】2. 嵩密度

200mlのシリンダー(内径30mm)に8分目ほど煙霧シリカを入れ30回タッピングを行い、20分間静置し、その後の体積と重量との比を嵩密度とした。

【0037】3. 表面OH基数

カールフィッシャー水分計(MKS-210型;京都電子工業社製)を用い測定を行った。即ち、25℃、相対湿度80%の雰囲気中に試料の疎水性煙霧シリカを45日放置した(この操作により水分が吸着平衡に達し、潜在的に存在するOH基が平衡に達する)。その後、試料を120℃で12時間乾燥し(この操作により、表面吸着水がなくなる)た後、メタノールを溶媒として表面OH基量を定量した。滴定試薬には、「HYDRANAL COMPOSITE 5K」(Riedel-deHa

en社製)を用いた。

【0038】表面OH基数は、上記の方法で測定されたシリカ表面の表面OH基量から下記式により計算によって求めた。

【0039】表面OH基数(個/nm²) = 668.9 × 表面OH基量(wt%) / 比表面積(m²/g)

4. 凝集粒子量

疎水性煙霧シリカを5gはかり取り、まず、メタノール50mlで湿潤し、純水50mlを加え湿潤させた。次いで、目開き45μm、開口面積12.6cm²の篩を用い、5l/分で水を流しながら、上記疎水性煙霧シリカ懸濁液を流し、5分後篩上に残ったシリカを乾燥後定

量した。

【0040】5. 炭素含有量
疎水性煙霧シリカを、1100℃の温度下、酸素雰囲気中で焼成し、シリカ表面に化学結合する疎水性基をCO₂に熱分解した後、微量炭素分析装置(堀場製作所社製)により、シリカの含有する炭素量を求めた。

【0041】6. 粘度

シリコンオイル(粘度1000cs(センチストークス)、SH200:東レ・ダウ・コーニング社製)170gに疎水性煙霧シリカ9.35gを添加し、常温において2分間分散(ホモミキサー;特殊機化工業社製)させた後、25℃の恒温槽に2時間放置し、BL型回転粘度計を用い60rpmでの粘度を測定した。

【0042】7. 透明性

粘度測定で作成したサンプルを真空脱気し、700nmの吸光度を測定し、この時の吸光度により透明性を評価した。数値の小さい方が透明性は良い。

【0043】8. 分散性

粘度測定で作成したサンプルを真空脱気し、700nm、460nmの吸光度を測定し、その吸光度を下記の式に代入し、得られた数値を分散性の指標とした。数値の大きい方が分散性は良い。

【0044】分散性 = $2.382 \times \ln \{ (460 \text{ nm 吸光度}) / (700 \text{ nm 吸光度}) \}$

尚、吸光度をはかることによる透明性、分散性の評価の正当性はJournal of the Ceramic Society of Japan 101 [6] 707-712 (1993) に示されているとおりである。

【0045】実施例1

煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名QS102(比表面積207m²/g、嵩密度40g/l、単位表面積あたりのOH基が1.50個/nm²))5.0kgを内容積300lのミキサー中にて攪拌混合し、窒素雰囲気中へ置換を行なった。反応温度200℃において、ヘキサメチルジシラザンを200g/分で75分供給して1時間疎水化を行なった。反応後40l/分で窒素を30分供給し脱アンモニアを行なった。上記により、炭素含有量が2.4重量%であり、単位表面積あたりのOH基が0.50個/nm²の疎水性煙霧シリカが得られた。

【0046】この疎水性煙霧シリカを1m³の連続振動ミル(100g/分、ボール充填量80%、振幅5mm)にて粉碎した。粉碎後、嵩密度は135g/lであった。また、単位表面積あたりのOH基が0.85個/nm²に増加していた。

【0047】このようにして高嵩密度化された疎水性煙霧シリカを300lのミキサー内に投入し攪拌混合下、ヘキサメチルジシラザンにより前記と同様にして再度疎水化した。反応終了後、150℃で乾燥した。

【0048】以上により得られた疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

【0049】比較例1

実施例1において、再疎水化を行なわない以外は実施例1と同様の方法に疎水性煙霧シリカを得た。この疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

【0050】比較例2

煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名QS102)5.0kgを1m³の連続振動ミルにて粉碎(100g/分、ボール充填量70%、振幅5mm)した。粉碎後、嵩密度は125g/lであった。

【0051】得られた煙霧シリカを300lのミキサー中に投入し、窒素雰囲気中に置換を行なった。攪拌混合しながら反応温度200℃において、ヘキサメチルジシラザンを200g/分で75分供給して、シリカの疎水化を行なった。反応後40l/分で窒素を30分供給し脱アンモニアを行なった。この疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

【0052】実施例2

実施例1において、煙霧シリカとして比表面積:145m²/g、嵩密度40g/l、単位表面積あたりのOH基が1.5個/nm²の性状を有するものを用いる以外は、実施例1と同様の方法により疎水性煙霧シリカを製造した。なお、一段目の疎水化終了後のシリカは、炭素含有量が1.6重量%であり、単位表面積あたりのOH基が0.5個/nm²であった。また、振動ミルによる粉碎後、シリカの嵩密度は150g/lであり、単位表面積あたりのOH基は0.80個/nm²であった。

【0053】得られた疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

40 【0054】実施例3

内容積20lのオートクレーブ中に煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名QS102)800gを投入し窒素置換した後、トリメチルエトキシシランを200g供給し、反応温度70℃において3時間疎水化を行なった。反応後、窒素(2l/分、30分で供給)にて置換を行なった。上記により炭素含有量が2.4重量%であり、単位表面積あたりのOH基が0.50個/nm²の疎水性煙霧シリカが得られた。

50 【0055】この疎水性煙霧シリカ200gを71ボールミルにて粉碎(ボール径φ10、ボール充填30%、

50rpm)した。粉碎後、嵩密度は155g/lであった。また、単位表面積あたりのOH基は0.80個/nm²に増加していた。

【0056】このようにして高嵩密度化された疎水性煙霧シリカを、内容積2lのミキサーに投入し攪拌混合下、トリメチルエトキシシラン50gにより前記と同様にして再度疎水化した。尚、反応の前後で0.8l/分の流量で30分間窒素置換を行った。反応終了後、150℃で乾燥した。

【0057】以上により得られた疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

【0058】比較例3

煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名QS102)200gとトリメチルエトキシシラン50gを、7lボールミル(ボール径φ10、ボール充填30%、50rpm)に投入し、70℃で3時間粉碎を行った。粉碎後、内容物を窒素雰囲気にして150℃で乾燥し、未反応物、反応副生物を除去した。

【0059】得られた疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

【0060】実施例4

内容積20lのオートクレーブ中に煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名CP102(比表面積207m²/g、

嵩密度90g/l、単位表面積あたりのOH基が1.50個/nm²))800gを投入し窒素置換した後、オクタメチルシクロテトラシロキサンを240g供給し、反応温度300℃において1時間疎水化を行なった。反応後、窒素(2l/分、30分で供給)にて置換を行なった。上記により炭素含有量が2.1重量%であり、単位表面積あたりのOH基が0.50個/nm²の疎水性煙霧シリカが得られた。

【0061】この疎水性煙霧シリカ200gを7lボールミルにて粉碎(ボール径φ10、ボール充填30%、50rpm)した。粉碎後、嵩密度は175g/lであった。また、単位表面積あたりのOH基は1.00個/nm²に増加していた。

【0062】このようにして高嵩密度化された疎水性煙霧シリカを、内容積2lのミキサーに投入し混合攪拌下、オクタメチルシクロテトラシロキサン30gにより前記と同様にして再度疎水化した。反応終了後、シリカは、150℃で乾燥した。

【0063】以上により、得られた疎水性煙霧シリカの物性を表1に示した。

【0064】

【表1】

表1

	比表面積 m ² /g	嵩密度 g/L	OH基量 個/nm ²	凝集粒子 含有量 ppm	炭素 含有量 重量%	粘度 cP	透明性	分散指数
実施例1	155	140	0.25	1100	2.4	1100	0.17	2.00
実施例2	110	155	0.30	1400	1.7	1400	0.15	2.10
実施例3	155	150	0.35	1500	2.5	1350	0.18	1.90
実施例4	160	180	0.40	1250	2.2	1300	0.22	1.75
比較例1	155	135	0.85	1300	2.4	5600	0.75	0.92
比較例2	155	140	0.40	5200	2.4	1900	0.52	1.20
比較例3	165	150	0.35	4000	2.4	1300	0.55	1.00

フロントページの続き

(72)発明者 美谷 芳雄

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

F ターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB13 CC16 DD02
DD03 DD04 DD05 DD06 DD07
GG03 HH19 JJ47 TT01 TT04
TT30 UU09
4J002 CP001 DJ016 FB096 FB116
FB146 FB266 FD016